

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-316357

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.Cl.

C09C 3/08

C09C 1/64

C09C 3/06

C09C 3/10

(21)Application number : 08-132357

(71)Applicant : TOYO ALUM KK

(22)Date of filing : 27.05.1996

(72)Inventor : HASHIZUME YOSHIKI

(54) COLORED ALUMINUM PIGMENT AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a colored aluminum pigment excellent in chroma, solvent resistance, etc., by finely, uniformly and strongly attaching a color pigment to the surface of an aluminum pigment via inorg. acid groups adsorbed on the latter.

SOLUTION: A soln. contg. inorg. acid groups (e.g. a soln. of phosphoric acid in isopropyl alcohol) is mixed with an aluminum pigment to adsorb inorg. groups on the surface of the aluminum pigment, which is then added to a dispersion of a color pigment (e.g. a dispersion of an iron oxide yellow pigment) in a nonpolar solvent (e.g. toluene), followed by sufficient mixing to obtain a colored aluminum pigment having inorg. acid group adsorption layers on the surface thereof and color pigment layers further attached thereonto. The use of a color pigment pretreated with an amino compd. having two amino groups per molecule and no carboxyl groups (e.g. ethylenediamine) can improve the attachability of the color pigment to the aluminum pigment having inorg. groups adsorbed thereon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3592439

[Date of registration]

03.09.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-316357

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C	3/08	P B U	C 0 9 C	3/08 P B U
	1/64	P B L		1/64 P B L
	3/06	P B T		3/06 P B T
	3/10	P B X		3/10 P B X

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-132357

(22) 出願日 平成8年(1996)5月27日

(71) 出願人 000222093

東洋アルミニウム株式会社

大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

(72) 発明者 橘詰 良樹

大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 着色アルミニウム顔料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来のアルミニウム顔料の着色方法で問題となっていた色落ち、彩度不足、工程の複雑化などの問題を解決し、塗料・インキ用あるいは樹脂練り込み用として最適な着色アルミニウム顔料を提供すること。

【解決手段】 アルミニウム顔料の表面に無機酸基を吸着させることにより、着色顔料を細かく均一にかつ強固に付着させてなる着色アルミニウム顔料を開示する。該着色アルミニウム顔料の製造方法も開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に、無機酸基の吸着層と、その上に付着させた着色顔料層を有することを特徴とする着色アルミニウム顔料。

【請求項2】 無機酸基が、燐酸、モリブデン酸、タングステン酸、バナジン酸、およびそれらの縮合物の群から選ばれる少なくとも一種の酸基であることを特徴とする請求項1に記載の着色アルミニウム顔料。

【請求項3】 着色顔料が、分子中に2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物で被覆されていることを特徴とする請求項1または2に記載の着色アルミニウム顔料。

【請求項4】 着色顔料がさらに一塩基性芳香族カルボン酸で被覆されていることを特徴とする請求項3に記載の着色アルミニウム顔料。

【請求項5】 着色顔料層の表面が重合性モノマーから合成されたポリマーで被覆されていることを特徴とする請求項1〜4のいずれか1項に記載の着色アルミニウム顔料。

【請求項6】 無機酸基を含む溶液をアルミニウム顔料と混合して無機酸基をアルミニウム顔料表面に吸着させ、これを非極性溶媒中の着色顔料分散体に添加し混合する工程を含むことを特徴とする請求項1〜5のいずれか1項に記載の着色アルミニウム顔料の製造方法。

【請求項7】 非極性溶媒中に着色顔料を分散させる工程において、着色顔料を分子中に2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物の存在下、または該アミノ化合物と一塩基性芳香族カルボン酸との存在下で処理する工程を含むことを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】 着色アルミニウム顔料を有機溶媒に分散した分散体に、重合性モノマーと重合開始剤を添加し、攪拌しながら加熱して該重合性モノマーを合成し、ポリマーを着色アルミニウム顔料の表面に析出させる工程を含むことを特徴とする請求項6または7に記載の方法。

【請求項9】 請求項1〜5のいずれかに記載の着色アルミニウム顔料を0.1〜30重量%配合してなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車等のメタリック塗装仕上げ、プラスチックの装飾仕上げ、印刷インキ等に使用される着色アルミニウム顔料およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】自動車のメタリック塗装仕上げ、プラスチックの装飾仕上げ、印刷インキには従来アルミニウム顔料が使用されており、これを着色したい場合にはアルミニウム顔料に着色顔料を混合して使用されてきた。この場合無彩色であるアルミニウム顔料の色が強調され、

鮮明な色調が得られにくいという問題があった。また、アルミニウム顔料の代わりに雲母等の無機フレークを着色したフレーク状顔料も使用されているが、パール調の特徴ある色調は得られるものの、隠ぺい力に乏しく、また金属光沢感が得られにくいという問題があった。

【0003】また、樹脂にアルミニウム顔料を練り込んで装飾効果を得る場合にも同様の問題が生じた。

【0004】これを解決するため、ポリマーコート法などによりアルミニウム顔料の表面に着色顔料を付着して着色する方法が提案されている（例えば特開昭58-141248号公報、特表平5-508424号公報、特公平6-92546号公報等）が、アルミニウム顔料の表面に十分な量の着色顔料を付着させることが困難なため、鮮明な色調を得ることが出来なかった。また、着色顔料の付着量を多くすることが出来たとしても、着色顔料の脱落が起こり易い、工程が煩雑である等の問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、従来のアルミニウム顔料の欠点である彩度不足を改善するため、アルミニウム顔料の表面に一様に着色顔料を付着せしめ、高彩度に着色されたアルミニウム顔料を提供しようとするものである。

【0006】さらに、従来のアルミニウム顔料の着色方法で問題となっていた色落ち、彩度不足、工程の複雑化などの問題を解決し、塗料・インキ用あるいは樹脂練り込み用として最適な着色アルミニウム顔料を提供しようとするものである。

【0007】上記した目的を達成するためには、少なくともアルミニウム顔料の個々の粒子表面すべてに着色顔料を付着させることが必要であり、表面に着色顔料が付着していないアルミニウム顔料粒子が存在する場合にはその粒子からの光の直接反射により色調の鮮明性が損なわれる。塗料・インキ用あるいは樹脂練り込み用として使用される場合にも、それらを製造する過程において着色顔料が脱落し、表面に着色顔料が付着していないアルミニウム顔料が発生すると、色調の鮮明性が損なわれてしまう。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の着色アルミニウム顔料は、アルミニウム顔料の表面に無機酸基の吸着層を有し、さらにその上に付着した着色顔料層を有していることを特徴とする。

【0009】本発明の着色アルミニウム顔料の着色顔料層が重合性モノマーから合成されたポリマーで被覆されていることが望ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の着色アルミニウム顔料は、アルミニウム顔料の表面に無機酸基の吸着層を有し、さらにその上に付着した着色顔料層を有する。

3

【0011】基材となるアルミニウム顔料については、厚みが0.1~5 μm 、平均粒径が5~100 μm のもので、平均粒径を厚みで割った形状係数が2~100程度の範囲のフレーク状のものがよい。これらのフレーク状アルミニウム顔料以外に、粒径が5~1000 μm 程度（好ましくは10~100 μm ）の粒状粒子もアルミニウム顔料として使用可能である。比較的形状係数の小さい（2~10程度の）フレーク状アルミニウム顔料あるいは粒状粒子は、樹脂練り込み用として使用した場合に成型時に流れ模様（ウェルドライン）が出ないため、好適である。

【0012】本発明においては、アルミニウム顔料の表面に無機酸基の吸着層を設けることが重要である。無機酸基の吸着層は、アルミニウム顔料表面の活性点を増加せしめ、着色顔料の付着を容易にすると同時にその付着力を高める働きをする。その結果、着色顔料をアルミニウム顔料の表面に均一かつ強固に付着させることができるのである。

【0013】アルミニウム顔料表面に吸着させる無機酸基として、炭酸、硼酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、珪酸、クロム酸、モリブデン酸、タングステン酸、チタン酸、バナジン酸、タンタル酸、およびそれらの縮合物の酸基が挙げられる。特に好ましい無機酸基としては、リン酸、モリブデン酸、タングステン酸、バナジン酸、およびそれらの縮合物であるピロリン酸、ポリリン酸、ポリモリブデン酸、ポリタングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステン酸等の酸基が挙げられる。本明細書において、上記ポリモリブデン酸およびポリタングステン酸には一般式 $\text{M}_x\text{O}_y \cdot m\text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ここでMはMoまたはW）で示される、過酸化水素と金属Moあるいは金属Wから誘導される過酸化ポリ酸も包含される。

【0014】無機酸基をアルミニウム顔料表面に吸着させる方法は特に限定されないが、これらの無機酸基を含む酸あるいはそれらのアンモニウム塩等の化合物を水あるいはアルコール等の親水性溶剤に溶解し、アルミニウム顔料とスラリー状態あるいはペースト状態で攪拌混合あるいは混練する方法が好ましい。

【0015】アルミニウム顔料表面に吸着させる無機酸基の量は、アルミニウム顔料100重量部当たり0.05~5重量部が好ましい。これよりも少ない場合には着色顔料を十分に付着させることができず、多すぎるとアルミニウム顔料の凝集その他の問題が生じる。

【0016】本発明の着色アルミニウム顔料は、無機酸基の吸着層を介して着色顔料層を有する。

【0017】着色顔料は有機・無機のいずれでもよく、具体的に使用できる顔料として下記の系統のものが例示され得る：フタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、イソインドリノン、アゾメチン金属錯体、インダンスロン、ペリレ

4

ン、ペリノン、アントラキノ、ジオキサジン、ベンゾイミダズロン、縮合アゾ、トリフェニルメタン、キノフタロン、アントラピリミジン、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、群青、紺青、コバルトブルー、クロムグリーン。

【0018】これらの中で、付着性、耐候性および着色力の点から特に好ましい顔料は、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドンレッド、キナクリドンマルーン、キナクリドンゴールド、ジケトピロロピロール、イソインドリノンイエロー、イソインドリノンオレンジ、アントラピリミジンイエロー、ジオキサジンバイオレット、ペリレンマルーン、アゾメチン銅錯体、超微粒子酸化チタン、透明酸化鉄、カーボンブラックである。

【0019】着色顔料としては、一次粒子径が0.01~1 μm 、好ましくは0.02~0.1 μm のものが使用できる。

【0020】付着させる着色顔料の量はアルミニウム顔料の表面積1 m^2 当たり0.01~0.5g、より好ましくは0.03~0.3gの範囲が適当である。これよりも少ない場合には充分着色させることが出来ず、多すぎると着色顔料の脱落が生じ易くなる。

【0021】所望により、分子中に2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物で予め処理し被覆した着色顔料を使用する。こうして被覆した着色顔料を使用すると、無機酸基を吸着せしめたアルミニウム顔料に対する着色顔料の付着性を向上させることができる。

【0022】2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物としては下記のものが例示される：エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,8-ジアミノナフタレン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ステアリルプロピレンジアミン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン。

【0023】これらの中で、無機酸基を吸着させたアルミニウム顔料に対する付着性が特に優れている点で好ましいアミノ化合物は炭素数6~12の脂肪族ジアミン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランの群より選ばれる少なくとも一種である。

【0024】2個のアミノ基を有し、カルボキシル基を持たないアミノ化合物の添加量は着色顔料100重量部

に対し、0.2～100重量部、より好ましくは0.5～50重量部が適当である。添加量が少なすぎる場合には着色顔料をアルミニウム顔料に付着させることが困難となり得る。また、添加量が多すぎると、着色顔料をアルミニウム顔料に付着させた後でポリマーをコーティングしたとしても着色顔料をアルミニウム顔料に十分に固定できない、着色アルミニウム顔料を塗料や塗膜に配合した場合に余分なアミノ化合物が塗料の増粘、塗膜の耐候性悪化等の問題を引き起こす等の不都合が生じる。

【0025】着色顔料を上記したアミノ化合物で処理する際に更に一塩基性芳香族カルボン酸を使用してもよい。一塩基性芳香族カルボン酸を併用することにより、無機酸基を吸着せしめたアルミニウム顔料に対する着色顔料の付着性がより安定化され得る。

【0026】一塩基性芳香族カルボン酸としては下記のもの为例示される：安息香酸、安息香酸ビニル、サリチル酸、アントラニル酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、3-アミノ-4-メチル安息香酸、p-アミノサリチル酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、ナフテン酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸。

【0027】これらの中で、アルミニウム顔料に対する着色顔料の付着性が優れている点で、安息香酸、アミノ安息香酸（アントラニル酸等）、アミノヒドロキシ安息香酸（アミノサリチル酸等）、ナフトエ酸（2-ナフトエ酸等）、アミノナフトエ酸（3-アミノ-2-ナフトエ酸等）、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸に属するものが好適である。

【0028】一塩基性芳香族カルボン酸の添加量は着色顔料100重量部に対し、0.2～100重量部、より好ましくは0.5～50重量部が適当である。添加量が少なすぎる場合には着色顔料がアルミニウム顔料から脱落しやすくなる。また、添加量が多すぎると、着色顔料をアルミニウム顔料に付着させた後にポリマーをコーティングしても着色顔料が十分に固定できない、着色アルミニウム顔料を塗料や塗膜に配合した場合に余分な一塩基性芳香族カルボン酸が塗膜の耐候性悪化等の問題を引き起こす等の不都合が生じる。

【0029】着色顔料には上記した化合物の他に、界面活性剤やキレート化合物等の顔料分散剤や、紫外線吸収剤等を付着させてもよい。

【0030】このようにして処理された着色顔料は無機酸基を吸着させたアルミニウム顔料に対する付着性が非常に良好で、個々のアルミニウム顔料を鮮やかに彩色することができる。

【0031】着色顔料を無機酸基を吸着させたアルミニウム顔料に付着させるための好ましい方法は、下記の通りである。

【0032】1) 着色顔料を2個のアミノ基を有し、カルボキシ基を持たないアミノ化合物の存在下、あるい

は2個のアミノ基を有し、カルボキシ基を持たないアミノ化合物と一塩基性芳香族カルボン酸との存在下において、必要に応じて界面活性剤やキレート化合物等の顔料分散剤を加え、非極性溶媒中で分散し、着色顔料の分散体を作成する。ここで非極性溶媒としては沸点範囲100～250℃程度の脂肪族炭化水素あるいは芳香族炭化水素およびその混合物が好適に使用され得る。具体的には、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、灯油、ミネラルスピリット、石油ベンジン等が例示される。また、必要に応じてアルコールあるいはエステル系溶剤を顔料分散の助剤として少量（5%以下程度）添加してもよい。

【0033】着色顔料を非極性溶媒中に分散させる方法として好ましい方法は、ボールミル、ビーズミル、サンドミル等による粉碎媒体を使った分散方法である。

【0034】2) 無機酸基を含む化合物を水または親水性溶剤に分散し、これをアルミニウム顔料を含むスラリーまたはペーストに添加して攪拌混合または混練して無機酸基をアルミニウム顔料表面に吸着させる。このとき、アルミニウム顔料と無機酸基を含む溶液を均一に混合するために、必要に応じて親水性溶剤や界面活性剤を添加する。ここで親水性溶剤としてはエタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルプロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール誘導体等が例示される。また、界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩等が例示される。

【0035】スラリー状態で無機酸基を吸着させたアルミニウム顔料を固液分離してペースト状あるいはパウダー状とし、余分な水や親水性溶剤あるいは界面活性剤を出来るだけ取り除くことが望ましい。

【0036】3) 1)により作成した着色顔料分散体に、2)により作成した無機酸基を吸着させたアルミニウム顔料を加えて分散する。このときの分散方法としては、上に挙げた粉碎媒体を使用した分散方法の他に、スターラーやディスパーによる攪拌も好適である。その他、着色顔料スラリーに無機酸基を吸着させたアルミニウム顔料を加えた後、固液分離してペースト状とし、ニーダーミキサー等で混練する方法も有効である。

【0037】このようにして得られた着色アルミニウム顔料を一次着色アルミニウム顔料と称する。一次着色アルミニウム顔料は、着色顔料がアルミニウム顔料の個々の粒子表面に細かく均一に付着しているため、鮮やかな色調を示し、かつ金属光沢も優れている。

【0038】付着した着色顔料の密着性は、着色アルミニウム顔料の顔料付着層をポリマーで被覆することによりさらに改善することができる。ポリマーで被覆することにより、ポリマーが着色顔料とアルミニウム顔料表面との隙間に浸入して固定化の役割を果たし、密着性を向上させるからである。付着させるポリマーの量は着色アルミニウム顔料100重量部に対し、0.5～100重量部、より好ましくは5～30重量部が適当である。これよりも量が少ない場合には十分な密着性が得られず、多すぎると着色アルミニウム顔料の光沢が損なわれてしまう。

【0039】一次着色アルミニウム顔料をポリマーで被覆する方法は、該一次着色アルミニウム顔料を炭化水素系あるいはアルコール系溶媒（好ましくは炭化水素系溶剤）に分散した分散体にモノマーと過酸化ベンゾイル、過酸化イソブチル、アゾビスイソブチロニトリル等の重合開始剤を添加し、攪拌しながら加熱してモノマーを重合させ、該フレーク表面に析出させる方法が好ましい。重合反応は無酸素雰囲気、例えば窒素、アルゴン等の不活性ガス中で行うことが望ましい。反応温度は50～150℃、より好ましくは70～100℃が適当である。温度が低すぎる場合には重合反応が効率的に起こらず、高すぎる場合には反応が一気に進行するためアルミニウム顔料の表面にポリマーを析出させることが出来なくなる。反応時間は0.5～24時間程度が好適である。反応時間が短すぎるとモノマーを十分重合させることが出来ず、また、反応時間を24時間以上にしても特にメリットはない。

【0040】重合させるモノマーとしては下記のものが例示される：アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリスアクリロキシエチルホスフェート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、ポリブタジエン、アマニ油、大豆油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、シクロヘキセンビニ

ルモノオキシサイド、ジビニルベンゼンモノオキシサイド。

【0041】上記のポリマー被覆着色アルミニウム顔料の耐溶剤性をさらに向上させる目的で、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤等でさらに被覆してもよい。これらのカップリング剤で被覆する場合は、炭化水素系溶媒、アルコール系溶媒等にポリマー被覆着色アルミニウム顔料を分散させた分散体にカップリング剤と、必要に応じて水を添加し、攪拌しながら加熱して加水分解させ、該ポリマー被覆着色基体粒子上に析出させるか、あるいはポリマー被覆着色アルミニウム顔料と溶剤からなるペースト状とし、混練する際にカップリング剤を添加する方法が好ましい。このようにして処理されたポリマー被覆着色アルミニウム顔料は、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤が加水分解し縮合した形態で被覆されていると考えられる。

【0042】本発明の着色アルミニウム顔料は塗料・インキあるいは樹脂成形体などに配合された樹脂組成物として使用される。ここで言う樹脂組成物とは塗料およびその塗膜、インキおよびその印刷物、樹脂成形体およびその原料となるペレットを包含する。

【0043】樹脂組成物に用いる場合の着色アルミニウム顔料の配合量は組成物重量に対し0.1～30%が適当である。配合量が少ない場合には十分な装飾効果が得られず、多すぎる場合には樹脂組成物の物性（耐候性、耐食性、機械強度など）に悪影響を及ぼす。

【0044】塗料・インキについては次のような成分から構成される：

1) 樹脂：アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ニトロセルロース樹脂、フッ素樹脂；

2) 顔料：本発明による着色フレークの他に、フタロシアニン、キナクリドン、イソインドリノン、ペリレン、アゾレーキ、酸化鉄、黄鉛、カーボンブラック、酸化チタン、パールマイカ等のような着色顔料あるいは体質顔料もしくは染料を併用してもよい；

3) 添加剤：溶剤、界面活性剤、硬化剤、紫外線吸収剤、静電気除去剤、増粘剤等。

【0045】樹脂成形体については次のような成分から構成される：

1) 樹脂：ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等；

2) 顔料：本発明による着色フレークの他に、フタロシアニン、キナクリドン、イソインドリノン、ペリレン、アゾレーキ、酸化鉄、黄鉛、カーボンブラック、酸化チタン、パールマイカ等のような着色顔料あるいは体質顔料もしくは染料を併用してもよい；

3) 添加剤：カップリング剤、可塑剤、硬化剤等。

【0046】

【作用・効果】本発明によれば、アルミニウム顔料表面

に吸着した無機酸基を介して着色顔料が細かく均一にかつ強固に付着しているため、彩度と耐溶剤性に優れた着色アルミニウム顔料を得ることが可能となったのである。本発明では使用できる着色顔料の範囲が広い、あらゆる色彩を有する着色アルミニウム顔料を得ることが可能である。

【0047】さらに、アルミニウム顔料表面に吸着した無機酸基がアルミニウム顔料の腐食を抑制する効果を有し、かつその上に被覆したポリマー皮膜も耐食性を有しているため、本発明の着色アルミニウム顔料は化学的にきわめて安定で、水性塗料に使用することも可能である。また、本発明の着色アルミニウム顔料を配合した塗膜は、アルミニウム顔料の腐食が起こらないため、耐酸性、耐アルカリ性にも優れている。

【0048】

【実施例】

一実施例 1-

1) 市販のアルミニウム顔料 (東洋アルミニウム (株) 製、ミラグロー 1000-金属分 70%、平均粒径: 30 μ m、平均厚み: 1 μ m、比表面積: 1.4 m^2/g) 11.4 g (金属分として 10 g) に燐酸 0.1 g (アルミニウム顔料 100 重量部に対し 1 重量部) を含むイソプロピルアルコール溶液 2 g を加え、5 分間混練することにより該アルミニウム顔料表面に燐酸基を吸着させた。

【0049】2) 市販のフタロシアニン系青色着色顔料 (BASF 社製、HELIOGEN BLUE L7072D) 1 g に N- β - (アミノエチル) - γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン 0.5 g (顔料 100 重量部に対し 50 重量部)、ミネラルスピリット 10 g を加え、直径 1mm のガラスビーズを 200 g 挿入した直径 5 cm、内容積 300 cc のポットミルで 24 時間ボールミル分散した。

【0050】3) 2) のボールミル分散した着色顔料を含むポットミルに、1) で作成した燐酸を吸着させたアルミニウム顔料とミネラルスピリット 20 g を追加し、さらに 1 時間ボールミル分散した。得られたスラリーをミネラルスピリット 70 g で洗い出すことにより、ガラスビーズと分離した。これをガラスフィルターで吸引濾過することにより、青色の一次着色アルミニウム顔料を得た。この一次着色アルミニウム顔料をパウダー化して、電子顕微鏡で観察したところ個々のアルミニウムフレークには青色着色顔料が均一に付着していた。この一次着色アルミニウム顔料の顔料付着量は 0.07 g/ m^2 となる。

【0051】-実施例 2-

1) 市販のアルミニウム顔料 (東洋アルミニウム (株) 製、ミラグロー 1000) 11.4 g (金属分として 10 g) にポリオキシエチレンイソオクチルフェノールエーテル (ローム&ハース社製、トライトン X-100) 1

g を加え、モリブデン酸アンモニウム 0.1 g (アルミニウム顔料 100 重量部に対し 1 重量部) を含む水溶液 100 g に分散し、20°C で 1 時間攪拌することにより、該アルミニウム顔料表面にモリブデン酸基を吸着させた。その後、該スラリーをガラスフィルターに入れ、真空吸引して濾過することにより、金属分 90% のペースト状とした。

【0052】2) 市販の透明酸化鉄系黄色着色顔料 (BASF 社製、SICOTRANS GOLD L1916) 2 g にドデカメチレンジアミン 0.1 g (顔料 100 重量部に対し 10 重量部)、安息香酸 0.1 g、分散剤としてジアルコキシアルミニウムアルキルアセトアセテート (味の素 (株) 製、プレナクト ALM) 0.02 g、ミネラルスピリット 10 g を加え、直径 1mm のガラスビーズを 200 g 挿入した直径 5 cm、内容積 300 cc のポットミルで 24 時間ボールミル分散した。

【0053】3) 2) のボールミル分散した着色顔料を含むポットミルに、1) で作成したモリブデン酸基を吸着させたアルミニウム顔料とエチレングリコールモノブチルエーテル 5 g とミネラルスピリット 15 g を追加し、さらに 1 時間ボールミル分散した。得られたスラリーをミネラルスピリット 70 g で洗い出すことにより、ガラスビーズと分離した。これをガラスフィルターで吸引濾過することにより、金色の一次着色アルミニウム顔料を得た。

【0054】-実施例 3-

燐酸の代わりにポリ燐酸、N- β - (アミノエチル) - γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン 0.5 g の代わりにヘキサメチレンジアミン 0.1 g およびアントラニル酸 0.1 g、フタロシアニン系青色着色顔料の代わりにキナクリドン系赤色顔料 (CIBA GEIGY 社製、CINQUASIA RED RT-759-D) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、赤色一次着色アルミニウム顔料を得た。得られた一次着色アルミニウム顔料を電子顕微鏡で観察したところ個々のアルミニウムフレークには赤色着色顔料が均一に付着していた。

【0055】-実施例 4~10、比較例 1~3-

無機酸基を含む化合物およびアルミニウム顔料に対する添加量を表 1 に示すように変化させた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 4~10、比較例 1~3 の一次着色アルミニウム顔料を作成した。得られた一次着色アルミニウム顔料への着色顔料の付着状態を表 1 にあわせて示す。ただし、表 1 において、無機酸基を含む化合物の添加量はアルミニウム顔料 100 重量部に対する重量部、着色顔料処理剤の添加量は着色顔料 100 重量部に対する重量部である。

【0056】

【表 1】

表 1 : 一次着色アルミニウム顔料の作成条件

	無機酸基を含む化合物	添加量 (部)	着色顔料処理剤	添加量 (部)	顔料の付着状態
実施例 4	燐酸	0.1	a	50	4
実施例 5	過酸化ポリモリブデン酸	1.0	b A	10 10	5
実施例 6	過酸化ポリタングステン酸	1.0	c A	10 10	5
実施例 7	燐モリブデン酸	1.0	c A	10 10	5
実施例 8	硫酸	1.0	c A	10 10	4
実施例 9	燐酸	1.0	d B	10 10	5
実施例 10	燐酸	1.0	—	—	3
比較例 1	—	—	—	—	1
比較例 2	—	—	c	10	2
比較例 3	—	—	A	10	1

【0057】(アミノ化合物の種類)

a : N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン

b : N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

c : ドデカメチレンジアミン

d : ヘキサメチレンジアミン

(芳香族カルボン酸の種類)

A : 安息香酸

B : アントラニル酸

(顔料の付着状態の評価)

5 : 個々のフレークの全面に顔料が細かく均一に付着

4 : 個々のフレークの全面に顔料が付着しているが付着状態は不均一

3 : 個々のフレークに顔料が島状に付着

表 2 : 一次着色アルミニウム顔料の作成条件

* 2 : 顔料が付着しているフレークと付着していないフレークが混在

1 : 顔料が付着していない。

【0058】—実施例 11~17—

無機酸基を含む化合物およびアルミニウム顔料に対する添加量を表 2 に示すように変化させた以外は実施例 2 と同様にして、実施例 11~17 の一次着色アルミニウム顔料を作成した。得られた一次着色アルミニウム顔料への着色顔料の付着状態を表 2 にあわせて示す。ただし、表 2 において、無機酸基を含む化合物の添加量はアルミニウム顔料 100 重量部に対する重量部、着色顔料処理剤の添加量は着色顔料 100 重量部に対する重量部である。

【0059】

【表 2】

	無機酸基を含む化合物	添加量 (部)	着色顔料処理剤	添加量 (部)	顔料の付着状態
実施例 11	燐酸アンモニウム	0.5	c A	10 10	5
実施例 12	バナジン酸アンモニウム	1.0	c C	10 10	5
実施例 13	バナジン酸アンモニウム	1.0	d D	10 10	5
実施例 14	バナジン酸アンモニウム	1.0	e D	10 10	4
実施例 15	バナジン酸アンモニウム	1.0	c E	10 10	5
実施例 16	モリブデン酸アンモニウム	1.0	—	—	3
実施例 17	硝酸	1.0	c A	10 10	4

【0060】(アミノ化合物の種類)

c : ドデカメチレンジアミン

d : 1, 8-ジアミノオクタン

e : p-フェニレンジアミン

(芳香族カルボン酸の種類)

A : 安息香酸

C : ケイ皮酸

D : 2-ナフトエ酸

E : サリチル酸

50 (顔料の付着状態の評価) —表 1 に同じ。

【0061】－実施例18～23－

着色顔料の種類と添加量を変化させた以外は実施例2と同様にして実施例18～23の着色アルミニウム顔料を得た。表3にこれらの顔料の配合条件と顔料の付着状態＊

表3：アルミニウム顔料に対する各種顔料の付着状態

	着色顔料の種類	添加量 (部)	顔料付着量 (g/m ²)	顔料の付着状態
実施例18	フタロシアニングリーン	10	0.07	4
実施例19	ジケトピロロピロール	20	0.14	5
実施例20	キナクリドンゴールド	15	0.11	5
実施例21	イソインドリノンオレンジ	15	0.11	5
実施例22	ペリレンマルーン	20	0.14	4
実施例23	酸化チタン	50	0.38	4

【0063】

(顔料の付着状態の評価) ー表1に同じ

(着色顔料の種類)

フタロシアニングリーン：BASFジャパン(株) HE 20
LIOGEN GREEN L6900

ジケトピロロピロール：日本チバガイギー(株) IRGA
ZIN DPP RED B0

キナクリドンゴールド：日本チバガイギー(株) CINO
UASIA GOLD YT-923-D

ペリレンマルーン：BASFジャパン(株) PALIOGEN
MAROON L3920

酸化チタン：石原産業(株) 超微粒子酸化チタン TTO

【0064】－実施例24－

実施例1の条件による一次着色アルミニウム顔料10gを含むスラリーにメタクリル酸メチル0.25g、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート0.25g、スチレン0.25g、メタクリル酸グリシジル0.25g (モノマー合計：着色アルミニウム顔料100重量部)を添加し、攪拌しながら窒素中で80℃で加熱し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.05gを添加して12時間反応させることによりモノマーを重合させ、着色アルミニウム顔料表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0065】－実施例25－

実施例2の条件による一次着色アルミニウム顔料10gを含むスラリーにエポキシ化ポリブタジエン0.5g、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート0.5g、メタクリル酸ジエチルアミノエチル0.5g、ビニルトルエン0.5g (モノマー合計：着色アルミニウム顔料100重量部に対し20重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.1gを添加してモノマーを重

＊を合わせて示す。表中、着色顔料の添加量はアルミニウム顔料100重量部に対する重量部である。

【0062】

【表3】

合させ、着色アルミニウム顔料表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0066】－実施例26－

実施例3の条件による一次着色アルミニウム顔料10gを含むスラリーにメタクリル酸メチル1.0g、トリメチロールプロパンテトラアクリレート1.0g、アクリル酸ブチル1.0g、ジビニルベンゼン1.0g (モノマー合計：着色アルミニウム顔料100重量部に対し40重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤として過酸化ベンゾイル0.3gを添加してモノマーを重合させ、着色アルミニウム顔料表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0067】－実施例27－

実施例11の条件による一次着色アルミニウム顔料10gを含むスラリーにアクリル酸0.15g、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート0.15g、メタクリル酸グリシジル0.15g、スチレン0.15g (モノマー合計：着色アルミニウム顔料100重量部に対し6重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、着色アルミニウム顔料表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0068】－実施例28－

実施例15の条件による一次着色アルミニウム顔料10gを含むスラリーにメタクリル酸メチル0.2g、トリメチロールプロパンテトラアクリレート0.2g、アクリル酸ブチル0.2g、スチレン0.2g (モノマー合計：着色アルミニウム顔料100重量部に対し8重量部)を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、着色アルミニウム顔料

表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分60%のペースト状とした。

【0069】—比較例4—

アルミニウム顔料（東洋アルミニウム（株）製 MG1000）10g（金属分換算）及びフタロシアニン系青顔料（BASFジャパン（株）HELIOGEN BLUEL6900）をミネラルスピリット100mlに分散してスラリーを作成した。該スラリーにメタクリル酸メチル0.25g、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート0.25g、スチレン0.25g、アクリル酸0.25g（モノマー合計：着色アルミニウム顔料100重量部に対し10重量部）を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、顔料と共にアルミニウム顔料表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分50%のペースト状とした。

【0070】—比較例5—

比較例3で得られた一次着色アルミニウム顔料10gを含むスラリーに、アクリル酸0.3g、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート0.3g、メタクリル酸グリシジル0.3g、スチレン0.3g（モノマー合計：着色アルミニウム顔料100重量部に対し12重量部）を添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、アルミニウム顔料表面に析出させた。処理後スラリーを固液分離し、固形分5*

表4：着色アルミニウム顔料の色調と耐溶剤性

	色 調		耐 溶 剤 性			
	彩度	光沢	IPA	トルエン	MEK	酢酸エチル
実施例1	4	5	△	△	△	△
実施例24	4	5	△	△	○	○
実施例25	5	5	○	○	○	○
実施例26	5	4	○	○	○	○
実施例27	5	5	○	△	○	△
実施例28	5	5	○	○	○	○
比較例4	2	5	×	△	×	×
比較例5	5	5	△	△	×	×
市販品1	3	4	×	○	×	×
市販品2	3	4	×	×	×	×

【0077】彩度の評価：

- 5（非常に良好）
4（良好）
3（普通）
2（不良）
1（着色せず）

光沢の評価：

*0%のペースト状とした。

【0071】（テスト1）実施例1および24～28、比較例4～5で得られた着色アルミニウム顔料の色調について、この顔料を用いて塗料を作成し塗布した塗板の彩度と金属光沢を目視による5段階評価で評価した。

【0072】塗料は着色アルミニウム顔料10重量部に対し、自動車補修用ワニス（日本ペイント（株）製 オートクリヤー）100重量部を加え、ホモキサーで分散することにより、作成した。得られた塗料を225μm（9mil）のドクターブレードで両面アート紙上に塗布し塗板を作成した。

【0073】なお、市販の着色アルミニウムについても同様のテストを行った。

【0074】（テスト2）トルエン、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、メチルエチルケトン（4種類の溶剤各30gに、実施例1および24～28、比較例4～5で得られた着色アルミニウム顔料各0.3gをホモキサーを用い、回転数3200RPMで3分間分散し、得られた分散体を24時間放置した後、上澄み液を観察することにより、顔料の脱落的の程度を評価した。

【0075】なお、市販の着色アルミニウムについても同様のテストを行った。テスト1、2の結果を表4に示す。

【0076】

【表4】

5（非常に良好）

4（良好）

3（普通）

2（不良）

1（光沢無し）

耐溶剤性の評価：

50 ○（上澄みが無色透明）

△ (上澄みは透明だが薄く着色)

× (上澄みが不透明または濃く着色)

市販品 1: 昭和アルミパウダー (株) 製 フレンドカラー F500BL

市販品 2: 昭和アルミパウダー (株) 製 フレンドカラー F500RE。

【0078】-実施例27-

実施例25の条件で作成した着色アルミニウム顔料20gを採取し、これに市販の水溶性アクリルポリマーワニス (三井東圧化学工業 (株) アルマテックスWA-911) 80g、トリエタノールアミン3g、脱イオン水130g、水溶性メラミンポリマーワニス (三井東圧化学工業 (株) サイメル350) 13gを加えてディスペルで分散し、青色メタリックベース塗料を作成した。このメタリックベース塗料をエアスプレーで軟鋼板に塗装し、得られた塗板を140℃で焼き付けることにより、青色メタリック塗膜を得た。得られた塗膜は鮮やかな青色を呈し、かつ金属光沢も優れていた。

【0079】また、上記のメタリックベース塗料を50g分取し、50℃で10日間保管して安定性を調べたが、ほとんどガスが発生することなく、粘度上昇や凝集なども認められなかった。

【0080】-比較例6-

顔料として比較例4の条件で作成したアルミニウム顔料 (固形分70%) 14.3gを用いた以外は実施例27と同様にして水性メタリックベース塗料を作成し、同様にメタリック塗膜を作成した。得られた塗膜は実施例27で得られた塗膜に比べて、色の鮮やかさが劣っていた。

【0081】また、このメタリックベース塗料を50g分取し、50℃で10日間保管して、変化を調べたところ、その間に20cc以上の水素ガスの発生が認められ、塗料中のアルミニウム顔料が反応して凝集物を形成していた。

【0082】-実施例28-

実施例25で得られた着色メタリック顔料をアルミニウム分として3g採取し、ポリエチレンポリマー100gに配合して、射出成形により成形物を作成した。得られた成形物は鮮やかな青色メタリックの外観を示した。

【0083】-比較例7-

顔料として比較例2で得られたアルミニウム顔料をアルミニウム分として3g使用した以外は実施例23と同様にして成形物を作成した。得られた成形物はメタリック調の外観を示していたが、あまり鮮やかな色彩は得られなかった。

【手続補正書】

【提出日】平成9年7月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】-実施例3-

燐酸の代わりにポリ燐酸、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン0.5gの代わりにヘキサメチレンジアミン0.1gおよびアントラニル酸0.1g、フタロシアニン系青色着色顔料の代わりにキナクリドン系赤色顔料 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、CINQUASIA REDYRT-759-D) を用いた以外は実施例1と同様にして、赤色一次着色アルミニウム顔料を得た。得られた一次着色アルミニウム顔料を電子顕微鏡で観察したところ個々のアルミニウムフレークには赤色着色顔料が均一に付着していた。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】

(顔料の付着状態の評価) ---表1に同じ
(着色顔料の種類)

フタロシアニングリーン: BASF (株) HELIOGEN GREEN L8730 ジェクトピロピロール: 日本チバガイギー (株) IRGAZIN DPP RED BOキナクリドンゴールド: 日本チバガイギー (株) CINQUASIA GOLD YT-923-D
ペリレンマルーン: BASFジャパン (株) PALIOGEN MAROON
L3920酸化チタン: 石原産業 (株) 超微粒子酸化チタン TTO。